

Sequestrierung von CO₂ in marinen Sedimenten: Geochemische Einsichten in das natürliche Labor Yonaguni Knoll im südlichen Okinawa Trog

Matthias Haeckel

Leibniz-Institut für Meereswissenschaften (IFM-GEOMAR), Kiel

Auf der Expedition SO196 wurde ein umfangreicher biogeochemischer Datensatz an den hydrothermalen CO₂-Quellen des Yonaguni Knoll im südlichen Okinawa Trog (Abb. 1) erhoben. Yonaguni Knoll besitzt als einzige bekannte CO₂-Austrittsstelle in der Tiefsee eine nennenswerte sedimentäre Bedeckung und nimmt somit eine herausragende Stellung bei der Untersuchung potentieller Folgen von CO₂-Leckagen aus marinen CO₂-Speichern, wie Sleipner, Snøhvit, K12B, Ancona, PurGenOne, Otway Basin, Gorgon und weiterer, in Planung befindlicher Projekte, ein. Im zweiten Arbeitsgebiet von SO196, Hatoma Knoll, fehlt eine solche Sedimentbedeckung und so gelang eine Kerngewinnung hier nicht. Im Gebiet Yonaguni Knoll wurden zwei CO₂-Austrittsstellen, Swallow Chimney und Abyss Vent, sowie eine Referenzstation mit ROV-Pushcores, TV-Multicorer und Schwelot beprobt. Grundsätzlich unterscheiden sich die beiden untersuchten Austrittsstellen vor allem durch den vorherrschenden Temperaturgradienten in den Oberflächensedimenten (Abb. 2): Während am Abyss Vent die Fluide mit hohen Temperaturen (>40-90 °C) austreten, so dass sich das CO₂ im Ventkanal und in der nahen Umgebung in überkritischem Zustand befindet, tritt das CO₂ am Swallow Chimney deutlich kälter aus und friert bei Kontakt mit Meerwasser als festes Gashydrat aus. Diese physikalischen Rahmenbedingungen definieren maßgeblich die beobachteten geochemischen Prozesse (Haeckel et al., 2009).

An Abyss Vent sind starke Konzentrationsgradienten gelöster Stoffe in den oberen Zentimetern des Sedimentes zu erkennen, die auf hohe Fluidadvektionsraten schließen lassen. Die hohen Konzentrationen an H₄SiO₄, NH₄, Li und B sowie ein niedriges Li/B-Verhältnis (Li/B < 1; T = 200-300 °C) nahe am Ausstromkanal zeigen dabei die geochemische Signatur des aufsteigenden, hydrothermalen Fluids an, während z. B. die Strontiumisotopie und die Alkalinität des Porenwassers von intensiver Wechselwirkung mit den Sedimenten zeugen. Hierbei dominiert die Auflösung von Carbonaten und reaktiven Silikaten. Die Carbonat-Gehalte der Sedimente sind ver-

schwindend gering und auch reaktive Silikate, wie Plagioklase, K-Feldspäte und Pyroxene, finden sich deutlich seltener als in den Referenzsedimenten. Als weiteres Indiz für die Silikatverwitterung zeigt sich eine Abreicherung von Mg in der Festphase und die dadurch bedingte erhöhte Mg-Konzentrationen des Porenwassers im Vergleich zu einem typischen, hydrothermalen Fluid, welches kein gelöstes Mg enthält.

Die Geochemie und Mineralogie der Sedimente am Swallow Chimney zeigt ähnliche Charakteristika. Im Gegensatz zu Abyss Vent deuten die Porenwasserdaten allerdings auf deutlich geringere bis gar keine Fluidadvektion hin, denn in einigen Porenwasserdaten sind oberflächennahe Maxima zu beobachten, z. B. Ca^{2+} , Alkalinität und Silikat. Dieser Befund lässt sich, wie folgt, interpretieren: Aufsteigendes CO_2 und CO_2 -saures Fluid werden in den Oberflächensedimenten fixiert, z. B. durch Gashydratbildung oder Auskondensieren von flüssigem CO_2 , und reagieren hier wie in einem geschlossenen System mit dem Sediment. Der Austausch mit dem Bodenwasser ist auf langsame Diffusion beschränkt und die Fluid/ CO_2 -Sediment Reaktionen sind sehr intensiv. Dies zeigt sich z. B. auch in der sehr viel radiogeneren Sr-Isotopie des Porenwassers ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7098$) im Vergleich zu Abyss Vent ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7095$) (Scholz et al., 2010). Die rein hydrothermalen Fluidsignaturen von Li und NH_4 zeigen folgerichtig diese Maxima nicht. Die Fluide beider Vents zeigen erhöhte Li-Konzentrationen und eine relativ leichte Li-Isotopie (-0.7 bis +5.8 ‰). Diese Werte liegen auf der Mischungslinie von Meerwasser und kontinentaler Kruste (Abb. 3) und legen nahe, dass das Li aus der Alteration von andesitischem Vulkangestein oder terrigenen Sedimenten durch das hydrothermale Fluid bei Temperaturen über 300 °C freigesetzt wurde (Scholz et al., 2010). An beiden Vents kommt es zur Sulfatreduktion, die wahrscheinlich hydrothermal (also durch H_2) dominiert ist, da nur eine geringe mikrobielle Aktivität in den Sedimenten beobachtet wurde (De Beer et al., 2009). Das dabei gebildete H_2S wird partiell bei Kontakt mit kaltem Meerwasser wieder zu elementarem Schwefel oxidiert und bildet teilweise sehr massive Schwefelpräzipitate an der Sedimentoberfläche.

Eine der wichtigsten Erkenntnisse von SO196 ist sicher, dass selbst kleine CO_2 -Austrittsstellen, wie Abyss Vent, eine regionale Auswirkung auf die Biogeochemie im Umkreis von 10-50 m besitzen und entsprechend die (mikro)-biologische Aktivität beeinflussen (Boetius et al., 2009; Ufkes et al., 2009). Wichtigster Parameter hierbei ist, wie erwartet, die Erniedrigung des pH-Wertes im Porenwasser und Bodenwasser durch das sich auflösende CO_2 . Der Austritt von CO_2 und versauertem Fluid in den Ozean ist am Swallow Chimney durch die Hydratbildung bzw. CO_2 -Kondensation

reduziert. Eine Quantifizierung der CO_2 -Emissionen und Reaktionsraten steht allerdings noch aus, da hierfür die auf SO196 erhobene Datenbasis nicht ausreichend ist. Insbesondere die lateralen Gradienten um die CO_2 -Austrittsstellen bedürfen hier zusätzlicher Datenerhebung. Die bisherigen Daten zeigen jedoch, dass die ursprüngliche, hydrothermale Fluidsignatur stark durch die oberflächennahe Wechselwirkung der CO_2 -reichen Fluide mit den Sedimenten überprägt ist, so dass von recht hohen Reaktionsraten ausgegangen werden kann.

Referenzen

Boetius A., De Beer D., Haeckel M., Mertens C., Inagaki F., Nakamura K.-I., Rehder G. (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, A132.

De Beer D., Haeckel M., Boetius A. (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, A270.

Haeckel M., Bigalke N., Boetius A., De Beer D., Rehder G., Savy J. P. (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, A484.

Scholz F., Hensen C., De Lange G. J., Haeckel M., Liebetrau V., Meixner A., Reitz A., Romer R. L. (2010) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3459-3475.

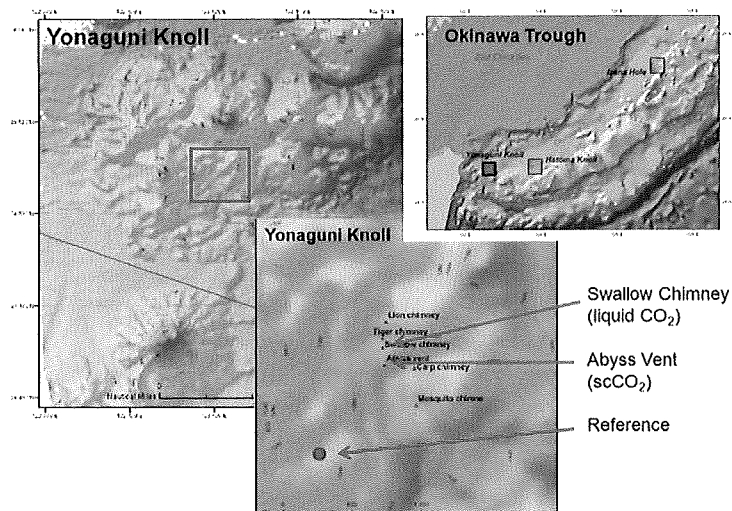


Abb.1: Arbeitsgebiet Yonaguni Knoll im südlichen Okinawa Trog

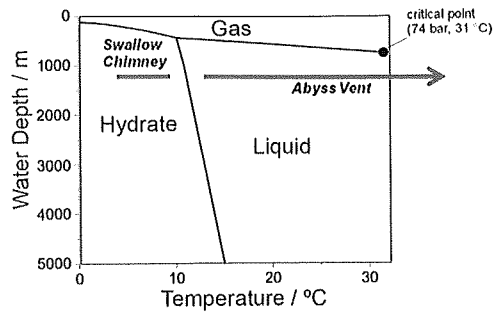


Abb. 2: Phasendiagramm des Systems $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Meerwasser-Salinität von 35. Rote Pfeile markieren die Druck-Temperatur-Bedingungen an den beiden CO_2 -Austrittsstellen im Yonaguni Knoll.

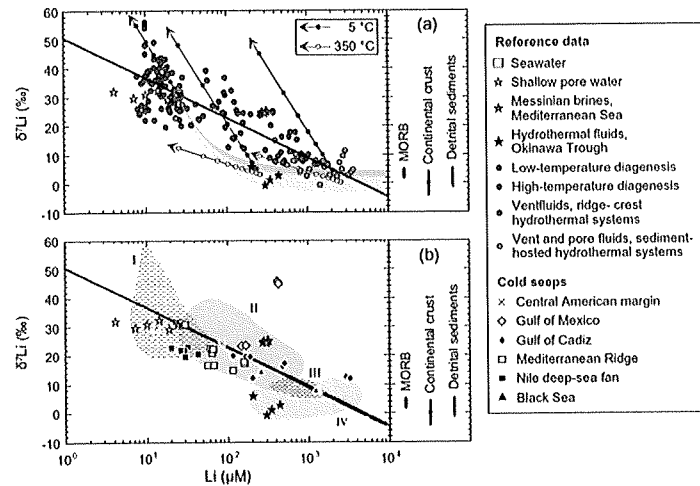


Abb. 3: Lithium-Konzentration und -Isotopie von Porenwässern und Seep-Fluiden verschiedener Herkunft. Daten liegen auf der schwarzen Mischungslinie ($d7\text{Li} = -6.0 \cdot \ln[\text{Li}] + 51$), die Li-Freisetzung während Fluid-Sediment-Reaktionen oder Li-Aufnahme während Mineralneubildung anzeigt. Somit ist folgende Gruppierung der Daten möglich: I = Niedrig-T Diagenese; II = Hoch-T Diagenese; III = Hydro-thermale Rückensysteme; IV = Sediment-bedeckte Hydrothermalsysteme (Scholz et al., 2010).